

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-167131

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 G 9/08

識別記号

庁内整理番号  
7202-4G

⑯ 公開 昭和55年(1980)12月26日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 硫化亜鉛系磁器材料とその製造方法

⑰ 特 願 昭54-73423

⑱ 出 願 昭54(1979)6月11日

⑲ 発 明 者 福島二三夫  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

⑳ 発 明 者 藤田洋介  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉑ 発 明 者 新田恒治  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉒ 発 明 者 福田洋二  
門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

㉓ 出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地

㉔ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

硫化亜鉛系磁器材料とその製造方法

2、特許請求の範囲

(1) 硫化亜鉛を主成分とし、アルカリ金属を含む  
ことを特徴とする硫化亜鉛系磁器材料。

(2) アルカリ金属としてLi, K, Rb, およびCs  
のうちの一種以上を用いることを特徴とする特許  
請求の範囲第1項に記載の硫化亜鉛系磁器材料。

(3) 硫化亜鉛粉末とアルカリ金属化合物との混合  
粉末を加圧して成形体とし、不活性雰囲気中ある  
いは硫化性雰囲気中で熱処理して焼結させること  
を特徴とする硫化亜鉛系磁器材料の製造方法。

(4) アルカリ金属化合物において、そのアルカリ  
金属の亜鉛金属に対する濃度が0.1原子%~  
10.0原子%の範囲内にあることを特徴とする特  
許請求の範囲第3項に記載の硫化亜鉛系磁器材料  
の製造方法。

(5) 不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中で  
熱処理において、その熱処理の温度が850℃~

2 ページ

1200℃の範囲内であることを特徴とする特許請  
求の範囲第3項に記載の硫化亜鉛系磁器材料の製  
造方法。

3、発明の詳細な説明

本発明は、発光素子等に応用される硫化亜鉛系  
磁器材料とその製造方法に関するものであり、量  
産性の高い硫化亜鉛系磁器材料を提供しようとし  
るものである。

一般に、硫化亜鉛は焼結しにくい材料であると  
言われており、後述するような製造方法によらな  
ければ、緻密な硫化亜鉛の焼結体を得ることがで  
きなかった。しかし、従来の硫化亜鉛磁器(ZnS  
焼結体)においては、その製造上の困難さのため  
量産性が低く、またコスト面での問題等があるた  
めに、一部の限られた用途、たとえば赤外線透過  
用光学材料に用いられているだけである。

しかし、硫化亜鉛磁器材料の量産性を改善し、  
そのコストを低下させることにより次のような応  
用が考えられる。

たとえば、EL素子に応用した場合、添加物成

3 ページ

分の制御により、EL素子の基板あるいは発光体とすることができる。また、陰極線管用の螢光体磁器として応用した場合、粉末硫化亜鉛系螢光体を用いた螢光面よりも緻密な螢光面を作ることができる。この硫化亜鉛磁器はその表面を平滑にすることが可能であり、アルミバックを行なう場合、アルミニウムの膜厚を薄くすることができ、陰極線のエネルギー損失を減少させることが可能となる。また放熱効果もよく、陰極線照射による螢光体の温度上昇を低減させ、発光効率の低下を抑制するのに有効である。

次に一般に知られている、硫化亜鉛磁器材料の製造方法について説明する。

硫化亜鉛磁器材料を作る方法としては、硫化亜鉛粉末をプレス等により加圧、成形体とするか、あるいはバインダーを加えてシート状の成形体とする。これを不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中で焼成する。

以上のようにして得られる硫化亜鉛磁器材料の密度は、理論密度の60～75%程度(焼成温度

が1000～1200℃の場合)である。しかし、このように密度の低い磁器材料は、機械的な強度が低くて壊れやすいことから、表示材料等に使用できるものではなく、さらに高密度の磁器材料とする必要がある。

しかし、硫化亜鉛は高温下で昇華、分解しやすいものであることから、不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中において高い圧力をかけた状態で高温の熱処理を行なわなければならない、この方法は実施困難であり、量産性も低い。

他の方法としてはホットプレスによる加圧焼結法があるが、これも量産性が低く、製造コストも高くなり、大面積の焼結体を作るには、設備の面からも問題が出てくる。

本発明は従来の問題点を解決するものであり、量産性が高く、かつ安価な硫化亜鉛磁器材料を提供するものである。

本発明について次に説明する。

硫化亜鉛粉末を主原料とし、これにアルカリ金属化合物を加えた混合粉末に5～10重量%の水

5 ページ

を加えて造粒する。この粉末をプレス等により加圧成形した後、不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中、常圧のもとで熱処理することによって、硫化亜鉛磁器材料を得ることができる。

前述の各種条件について説明する。

アルカリ金属化合物のアルカリ金属濃度はZnに対して0.1原子%以上で硫化亜鉛磁器の密度を高める効果が認められるようになり、アルカリ金属の濃度が増大するに従って、硫化亜鉛磁器材料の密度は上がる。ところが、アルカリ金属濃度が10原子%を超えると、硫化亜鉛磁器材料が熱処理中にそれを入れるアルミナボートや石英ボートなどと反応しやすくなり、また磁器材料を構成する粒子径が大きくなりすぎるために、その機械的強度も低下して不適当である。

第1図にアルカリ金属濃度を変えた場合の密度の変化を示す。なお、密度については、理論密度に対する百分率で表わした。

第1図における各種条件について次に述べる。アルカリ金属化合物として塩化リチウムを使用し、

6 ページ

雰囲気として硫化水素ガスを用い、熱処理条件を1000℃、1.0時間とした。

熱処理条件については、熱処理温度が800℃以上で硫化亜鉛磁器材料の密度を高める効果が認められるようになる。そして、熱処理温度が高くなるにつれて密度も高まり、1000℃以上ではほぼ一定となる。熱処理温度の上限は1200℃である。これよりも高い温度では、硫化亜鉛の昇華が激しくなるために、不適当である。

第2図に熱処理温度に対する硫化亜鉛磁器の密度の依存性を表わす。

第2図における各種条件について次に述べる。

アルカリ金属化合物として塩化リチウムを用い、そのアルカリ金属濃度は3.0原子%である。また熱処理時間は1.0時間である。

なお、前述の各種条件の中では、アルカリ金属化合物として塩化ナトリウムを用いた場合について説明したが、他のアルカリ金属化合物を用いた場合も同じ結果が得られた。

以下、実施例を用いて説明する。

7 ページ

## 実施例 1

市販の硫化亜鉛粉末（粒径 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ ）を用いて、これにアルカリ金属化合物である塩化ナトリウム3.0モル%（Znに対してNa濃度3.0原子%）を加え、乳鉢により混合した後5～7重量%の水を加えて造粒した。この粉末をプレス（圧力 $800\text{Kg/cm}^2$ ）により、直径15mm、厚みが1.5mmの成形体とし、これに硫化水素雰囲気中において1200℃で1.0時間の焼成を行なった。

以上のようにして得られた硫化亜鉛磁器の密度は理論密度の92%である。

## 実施例 2～18

実施例1と同様の方法で、アルカリ金属化合物の種類、濃度、および熱処理条件をパラメーターとして変えて硫化亜鉛磁器材料を作製し、その密度を測定した。

その結果を次表に示す。

以下余白

実施例	アルカリ金属化合物		熱 処 理 条 件			密度 〔%〕
	種 類	濃 度 〔原子%〕	雰囲気	温 度 〔℃〕	時 間 〔時間〕	
2	LiCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1000	1.0	92
3	LiOH	3.0	H <sub>2</sub> S	1000	1.0	91
4	LiNO <sub>3</sub>	3.0	H <sub>2</sub> S	1000	1.0	91
5	LiCl	3.0	N <sub>2</sub>	1000	1.0	90
6	LiCl	3.0	Ar	1000	1.0	90
7	NaCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	92
8	KCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	91
9	RbCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	90
10	CsCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	90
11	LiCl	1.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	91
	NaCl	1.0				
12	LiCl	1.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	90
	KCl	1.0				
13	LiCl	1.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	90
	RbCl	1.0				

9 ページ

10 ページ

実施例	アルカリ金属化合物		熱 処 理 条 件			密度 〔%〕
	種 類	濃 度 〔原子%〕	雰囲気	温 度 〔℃〕	時 間 〔時間〕	
14	LiCl	1.0	H <sub>2</sub> S	1100	1.0	90
	CsCl	1.0				
15	LiCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1050	0.2	90
16	LiCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1050	1.0	93
17	LiCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1050	3.0	94
18	LiCl	3.0	H <sub>2</sub> S	1050	10.0	94

以上のように本発明によれば、高密度の硫化亜鉛磁器材料を常圧（一気圧程度）の不活性雰囲気中あるいは硫化性雰囲気中での熱処理により得ることができる。そして、この硫化亜鉛磁器材料を従来のものと比較すると量産性が高く、高価な設備あるいは複雑な工程も必要せずに製造することができるという利点をもっている。

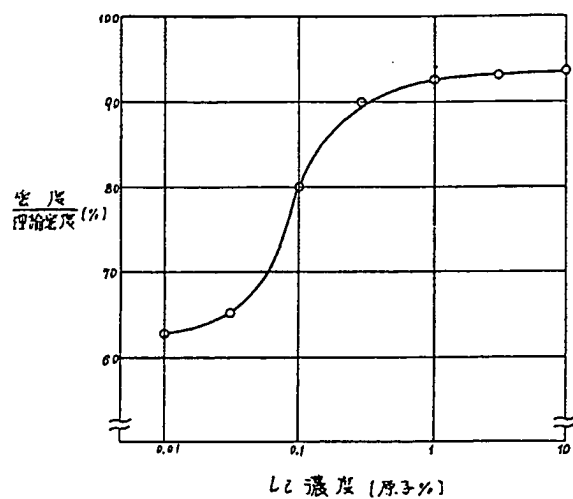
以上のように、本発明は硫化亜鉛系磁器材料を応用した製品を製造する上で有用なものである。

## 4、図面の簡単な説明

第1図は硫化亜鉛磁器材料のリチウム濃度と密度との関係を表わす図である。第2図は硫化亜鉛磁器材料の熱処理温度と密度との関係を表わす図である。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

第 1 圖



第 2 圖

